



TITLE:

ネットワークポロジによるゴム弾性の非線形則(Mooney-Rivlin則)の導出(基研研究会「統計物理の展望」,研究会報告)

AUTHOR(S):

津留崎, 恭一

CITATION:

津留崎, 恭一. ネットワークポロジによるゴム弾性の非線形則(Mooney-Rivlin則)の導出(基研研究会「統計物理の展望」,研究会報告). 物性研究 1999, 71(4): 660-661

ISSUE DATE:

1999-01-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96529>

RIGHT:

ネットワークトポロジーによるゴム弾性の非線形則 (Mooney-Rivlin 則) の導出

神奈川県産業技術総合研究所分子工学部 津留崎 恭一

ゴムの有用性は、柔軟性に富み大変形した後でも力を抜けば元の形状にもどるという性質 (ゴム弾性) を持っていることである。なぜ、ゴムがこの様な特異性を持っているかは 50 年以上にわたって実験と理論の両面から精力的に研究が行われてきた。中でも、ガウスネットワーク理論は高分子の統計力学によってゴム弾性を説明するという点で大成功を収めた。しかし、現実のゴムはガウスネットワーク理論だけでは説明できない。Mooney らは、注意深い実験によって早期からガウスネットワーク理論の不備に気づき、実験に合うゴム弾性の歪みと応力の関係を経験法則として定式化した。その後、Rivlin はこの法則にある程度の意味づけを行ったので、今日では Mooney-Rivlin(M-R) 則と呼ばれる。M-R 則は、次式で与えられる。

$$f(\lambda) = C_1 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) + C_2 \left(1 - \frac{1}{\lambda^3} \right) \quad (1)$$

ここで、 f は一軸伸長に対する弾性力、 λ は歪である。(1) 式の第 1 項 (C_1 項) は、従来のガウスネットワーク理論によって説明されるが、第 2 項 (C_2 項) については意見が分かれ、今のところ満足のできる理論は存在しない。これまでの C_2 項に関して行われてきた実験的観測をまとめると次のようになる。

1. C_1 項と C_2 項は独立したエントロピー弾性 (エネルギー弾性ではない) である。
2. 排除体積効果により体積分率 0.2 付近で C_2 値は C_1 値に比べて無視できるほど小さくなる。
3. C_2 値は高分子の種類のみならず架橋方法等によっても変化する。

特に、3 番目は同じ高分子の種類、架橋密度であっても実験者によって値が異なるなど、結果の解釈にしばしば混乱をもたらしてきた。

これまで、 C_2 項の起源として高分子鎖の伸びきり効果、結晶化、架橋点の揺らぎなど多数の提案が出されたが、現在では高分子鎖の絡み合い効果であるというのが最も有力である。確かに、ガウスネットワーク理論の重要な近似は鎖のすり抜けを許すことであったが、絡み合いは曖昧な概念であり、どの様に数学的に定義し量化すれば良いのか判断が難しい。また、絡み合いを扱う従来の理論では、実験に合う様に絡み合い数 (定義は曖昧だが) を決めておりこれではあまりにも根拠に乏しい。

本研究では、ゴムのトポロジー的な構造が変形の過程で変わらない (トポロジー保存) という条件が、ゴム弾性に重要な役割を担っている可能性を示す。ゴムの変形に対してトポロジー保存の条件を課すと、ゴム弾性は従来のガウスネットワーク理論による項 (C_1 項) とトポロジー保存による項 (トポロジー力) の 2 項の和になることを示せる。トポロジー力を幾つかの仮定の下に計算した結果、 C_2 項とほとんど同じ振る舞いをする事が分かった。この結果、なぜ M-R 則が 2 つの項から成っており独立に振る舞うかを説明することができる。

ここで理論の概略を記す。初めに、ゴムが多数の高分子鎖の架橋によってネットワークを形成した単純な網目構造であると仮定する。鎖同志がすり抜けなければ、ネットワークはどの様に変形されても合成された初期のトポロジー的構造を保つので、理論ではこの事実を正確に反映させる必要がある。ネットワーク中の全エントロピーをまともに計算することは不可能である為、ネットワークを基本となる構成要素に分解し、全エントロピーは構成要素の小部分空間におけるエントロピーの和で近似する。単純網目の場合には、ネットワーク中の環状構造が構成要素となる (古典理論では一本の鎖が構成要素だった)。今、代表としてネットワーク中の二つの環状 A と B に注

目する。A と B の重心間距離が R だけ離れている時、二つが絡み合っていないという条件を加味して A の取り得る全状態数 Ω_A を計算すると次のようになる。

$$\Omega_A(R) = \int \left\{ \int \Delta_{L=0}(A, B) \delta(R - |\vec{R}_A - \vec{R}_B|) \mathcal{D}(B) \right\} \mathcal{D}(A) \quad (2)$$

ここで、 $\vec{R}_A, \mathcal{D}(A)$ はそれぞれ環状構造 A の重心位置, Wiener 測度を持つ経路積分を表す。 $\Delta_{L=0}(A, B)$ はトポロジー不変量で、A と B が絡み合いを生じていない時に 1、それ以外の場合は 0 を与える。A のエントロピー $S_A(R)$ は、 $K_B \log \Omega_A(R)$ で与えられるが、二つの確率 $\mathcal{P}_{L=0}(R)$ と $\Gamma(R)$ を導入すると 2 項に分離することができる。

$$S_A(R) = K_B \log \Omega_A(R) = K_B \log \Gamma(R) + K_B \log \mathcal{P}_{L=0}(R) + \text{const.} \quad (3)$$

ここで、

$$\Gamma(R) \equiv \frac{\int \int \delta(R - |\vec{R}_A - \vec{R}_B|) \mathcal{D}(A) \mathcal{D}(B)}{\int \int \mathcal{D}(A) \mathcal{D}(B)}, \quad (4)$$

$$\mathcal{P}_{L=0}(R) \equiv \frac{\int \int \Delta_{L=0}(A, B) \delta(R - |\vec{R}_A - \vec{R}_B|) \mathcal{D}(A) \mathcal{D}(B)}{\int \int \delta(R - |\vec{R}_A - \vec{R}_B|) \mathcal{D}(A) \mathcal{D}(B)}. \quad (5)$$

$\Gamma(R)$ は、トポロジー的制限無しで A と B が距離 R に存在する確率なので、(3) 式の第 1 項はガウスネットワークにおけるエントロピーと考えることができる。一方、第 2 項はトポロジー保存の条件による項であり、これによりトポロジー力が導かれる。

紙面数の都合上、トポロジー力の具体的な計算方法は割愛し結果のみを示す。図 1、図 2 はそれぞれ無次元化されたトポロジー力の環状構造の長さ N 依存性、体積分率 ϕ 依存性を M-R プロットで表している。図 1 より C_2 値は重合度依存性があることが分かるが、これが前述した実験の混乱の原因であると考えられる。従来の大多数の実験では、 C_1 値の方に陽な分子量依存性がないため、ゴムの分子量にはほとんど注意が払われておらず、架橋方法に分子量が確率的にしか得られない紫外線照射を用いたり、さらには試料の平均分子量すら測定していない。唯一、Mark らは end-linking 法を用いて分子量が良く決定されたネットワークの実験を行っており、彼らの結果は本理論を強く支持する。また、図 2 より確かに $\phi \sim 0.2$ で C_2 値が大体 0 となっていることが分かる。

本理論は、ゴム弾性の非線形性についてこれまでとは全く異なる概念であるが、従来の複雑な理論と比べて最も自然に (少なくともガウスネットワーク理論と同じレベルで) 数々の実験結果を説明することができる。今の所、筆者の知る限り理論に反するような実験結果は見つかっていない。

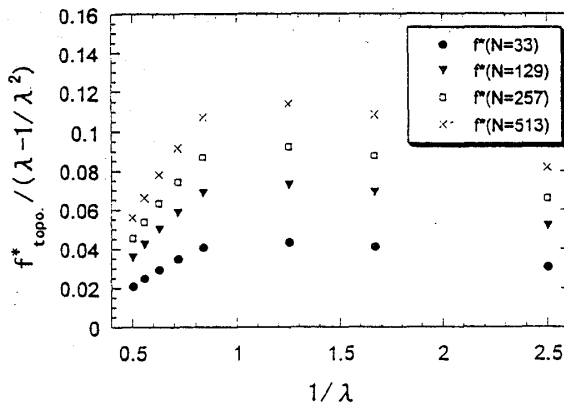


図 1: トポロジー力の M-R プロット。N は環状構造の長さを表す。

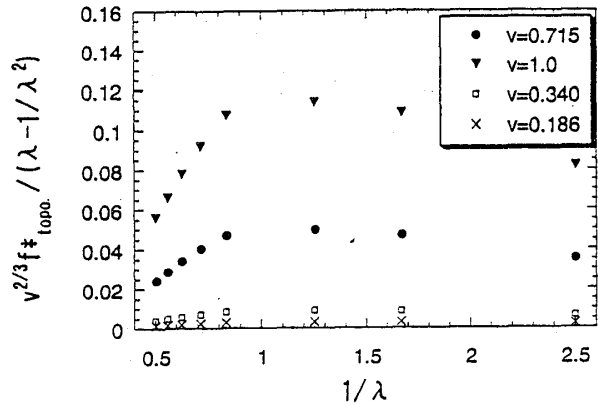


図 2: トポロジー力の体積分率依存性を M-R プロットで示した。phi は体積分率。